

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. April 2003 (24.04.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/033562 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/10,
18/76, C09J 175/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/11044

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Oktober 2002 (02.10.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 50 722.4 13. Oktober 2001 (13.10.2001) DE

[DE/DE]; Bogenstrasse 1, 40724 Hilden (DE). **BROSA, Katja** [DE/DE]; Vellbrüggenstrasse 5, 41469 Neuss (DE). **BRENGER, Andreas** [DE/DE]; Volmerswerther Strasse 391, 40221 Düsseldorf (DE). **FRANKEN, Uwe** [DE/DE]; Haselnussweg 4, 41542 Dormagen (DE). **LOHR, Christoph** [DE/DE]; Amselweg 5, 40822 Mettmann (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, BY, CA, CN, CO, HR, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PH, PL, RO, RU, SG, SI, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): KREBS, Michael

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: REACTIVE POLYURETHANE COMPOSITIONS WITH LOW RESIDUAL MONOMER CONTENT

(54) Bezeichnung: REAKTIVE POLYURETHAN-ZUSAMMENSETZUNGEN MIT NIEDRIGEM RESTMONOMERGEHALT

(57) Abstract: Reaction products, from diphenylmethane-2,4'-diisocyanate with a fraction of at least 95 wt. % of 2,4' isomer with at least one polyether polyol and/or polyalkylene glycol with a molecular weight of less than 1,000 and/or a crystalline or part-crystalline, or glassy amorphous polyester polyol and, optionally, polyester polyols and/or polyether polyols with a molecular weight greater than 1,000, which are liquid at room temperature, can be reacted to give adhesive compositions with a very low content of residual monomeric diisocyanate of less than 0.5, preferably less than 0.25 wt. %. Said hot-melt adhesive compositions comprise, in addition to the low content of monomeric diisocyanate a high fusion stability and a low viscosity.

(57) Zusammenfassung: Umsetzungsprodukte aus 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einem Anteil von mindestens 95 Gew.-% an 2,4'-Isomeren mit mindestens einem Polyetherpolyol und/oder Polyalkylenglycol mit einem Molekulargewicht unter 1 000 und/oder einem kristallinen oder teilkristallinen oder glasartig amorphem Polyesterpolyol sowie ggf. bei Raumtemperatur flüssigen Polyesterpolyolen und/oder Polyetherpolyolen mit Molekulargewichten über 1 000 lassen sich zu Klebstoff-Zusammensetzungen umsetzen, die einen sehr geringen Gehalt an monomerem Diisocyanat von weniger als 0,5, vorzugsweise weniger als 0,25 Gew.-% aufweisen. Derartige Schmelzklebstoff-Zusammensetzungen weisen zusätzlich zu dem niedrigen Gehalt an monomeren Diisocyanat eine hohe Schmelzstabilität und eine niedrige Viskosität auf.

WO 03/033562 A1

"Reaktive Polyurethan-Zusammensetzungen mit niedrigem Restmonomergehalt"

Die vorliegende Erfindung betrifft bei Raumtemperatur feste Zusammensetzungen auf der Basis von Polyolen und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einem niedrigen Gehalt an monomerem Diisocyanat, sowie deren Herstellung und deren Verwendung als Bindemittel für reaktive einkomponentige Schmelzklebstoffe oder lösungsmittelhaltige Polyurethanklebstoffe.

Reaktive Polyurethan- Kleb- und -Dichtstoffe auf der Basis von Prepolymeren mit freien Isocyanatgruppen zeichnen sich durch ein sehr hohes Leistungsprofil aus. Daher konnten in den letzten Jahren zunehmend neue Anwendungen für diese Kleb-/Dichtstoffe erschlossen werden. Zusammensetzungen für derartige Klebstoffe und/oder Dichtstoffe sind bereits aus sehr vielen Patentanmeldungen und sonstigen Veröffentlichungen bekannt. Hierzu zählen insbesondere auch reaktive, einkomponentige, feuchtigkeitshärtende Polyurethan-Schmelzklebstoffe.

Diese sind bei Raumtemperatur fest und werden in Form ihrer Schmelze als Klebstoff appliziert, die polymeren Bestandteile der Polyurethan-Schmelzklebstoffe enthalten Urethangruppen sowie reaktionsfähige Isocyanatgruppen. Durch das Abkühlen dieser Schmelze nach dem Auftrag und Fügen der zu verbindenden Substrat-Teile erfolgt zunächst eine rasche physikalische Abbindung des Schmelzklebstoffes durch dessen Erstarren. Daran schließt sich eine chemische Reaktion der noch vorhandenen Isocyanatgruppen mit Feuchtigkeit aus der Umgebung zu einem vernetzten unschmelzbaren Klebstoff an. Reaktive Schmelzklebstoffe auf der Basis von Isocyanat-terminierten Polyurethanprepolymeren sind z.B. bei H.F. Huber und H. Müller in "Shaping Reactive Hotmelts Using LMW Copolyesters", Adhesives Age, November 1987, Seite 32 bis 35 beschrieben.

Kaschierklebstoffe können entweder ähnlich aufgebaut sein wie die reaktiven Schmelzklebstoffe oder sie werden als einkomponentige Systeme aus der Lösung in organischen Lösungsmitteln appliziert. Eine weitere Ausführungsform besteht

2

aus zweikomponentigen Lösungsmittelhaltigen oder Lösungsmittelfreien Systemen, bei denen die polymeren Bestandteile der einen Komponente Urethangruppen sowie reaktionsfähige Isocyanatgruppen enthalten und die zweite Komponente Polymere bzw. Oligomere mit Hydroxylgruppen, Aminogruppen, Epoxigruppen und/oder Carboxylgruppen enthält. Bei diesen zweikomponentigen Systemen werden die Isocyanat-gruppenhaltige Komponente und die zweite Komponente unmittelbar vor der Applikation gemischt, im Normalfall mit Hilfe eines Misch- und Dosiersystems.

Neben vielen Vorteilen weisen diese Polyurethan-Zusammensetzungen auch einige systembedingte Nachteile auf. Einer der gravierendsten Nachteile ist der Restgehalt an monomeren Isocyanaten, insbesondere bei den der flüchtigeren Diisocyanaten. Kleb-/Dichtstoffe und insbesondere die Schmelzklebstoffe werden bei erhöhter Temperatur verarbeitet. Die Schmelzklebstoffe werden beispielsweise zwischen 100°C und 200°C verarbeitet, Kaschierklebstoffe zwischen Raumtemperatur und 150°C. Schon bei Raumtemperatur weisen flüchtige Isocyanate wie TDI oder IPDI einen nicht zu vernachlässigenden Dampfdruck auf. Dieser merkliche Dampfdruck ist insbesondere bei einem Sprühauftrag besonders gravierend, da hierbei signifikante Mengen an Isocyanatdämpfen über dem Applikationsobjekt auftreten können, die wegen ihrer reizenden und sensibilisierenden Wirkung toxisch sind. Daher müssen Schutzmaßnahmen zur Verhütung von Gesundheitsschäden für die mit der Verarbeitung beauftragten Personen ergriffen werden. Diese Maßnahmen, wie z.B. die Überwachungspflicht der Einhaltung der maximalen Arbeitsplatzkonzentration sind aufwendig. Insbesondere Absaugungsmaßnahmen der Dämpfe an der Entstehungs- und Austrittsstelle sind sehr kostenintensiv und behindern zudem einige Auftragsverfahren, wie insbesondere den Sprühauftrag der reaktiven Polyurethan-Kleb-/Dichtstoffe.

Für die genannten Anwendungsfelder ist daher die Entwicklung von reaktiven Polyurethan-Zusammensetzungen mit einem drastisch reduzierten Anteil an monomeren Diisocyanaten in hohem Maße wünschenswert, da letztere zum Teil

erst deren Einsatz bei vielen Applikationen ermöglicht, bei denen der Einsatz aus den oben erläuterten arbeitshygienischen Problemen bisher nicht möglich war.

Nach der Schulz-Flory-Statistik ist bei der Umsetzung von Diisocyanaten mit Isocyanatgruppen etwa gleicher Reaktivität mit hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen der verbleibende Gehalt an monomerem Diisocyanat im Reaktionsprodukt vom NCO/OH-Verhältnis der Reaktanden bei der Prepolymer-Synthese abhängig. Bei einem NCO/OH-Verhältnis von 2, wie es häufig für die Prepolymerzusammensetzung notwendig ist, verbleiben etwa 25% des eingesetzten monomeren Diisocyanates als Monomer im Prepolymer. Werden bei einer Prepolymer-Synthese z.B. 10 Gew.% Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) bei einem NCO/OH-Verhältnis von 2 eingesetzt, so findet man in Übereinstimmung mit der oben genannten statistischen Abschätzung größenordnungsmäßig etwa 2 Gew.% monomeres MDI im Prepolymeren. Bei 150°C hat das reine MDI bereits einen Dampfdruck von 0,8 mbar, in Zusammensetzungen ist dieser Dampfdruck zwar nach Maßgabe des Raoult'schen Gesetzes niedriger, er ist aber immer noch oberhalb des arbeitshygienisch unbedenklichen Bereiches. Unter den oben beschriebenen Applikationsbedingungen, insbesondere bei einer großflächigen Applikation als Schmelzklebstoff in dünner Schicht, gelangen also erhebliche Mengen des Restmonomers in den darüber liegenden Luftraum und müssen durch Absaugung entfernt werden. Eine signifikante Absenkung des Monomergehaltes um eine Zehnerpotenz durch Verringerung des NCO/OH-Verhältnisses ist in der Praxis in aller Regel nicht durchführbar, weil das durchschnittliche Molekulargewicht dann exponentiell ansteigen würde und die daraus resultierenden Polyurethan-Zusammensetzungen extrem hochviskos würden und nicht mehr zu verarbeiten wären. In der Praxis geht man daher bei der Prepolymer-Synthese auch andere Wege. So wird beispielsweise mit einem ausreichend hohen NCO/OH-Verhältnis synthetisiert und das monomere Diisocyanat nach der Prepolymerisierung in einem zweiten Schritt entfernt, dies kann beispielsweise durch Abdestillieren des nicht umgesetzten monomeren Diisocyanates im Vakuum geschehen oder durch nachträgliche chemische Bindung des monomeren Diisocyanates. So beschreibt die EP-A-316738 ein Verfahren zur Herstellung von Urethangruppen aufweisenden Polyisocyanaten mit

einem Urethangruppen-freien Ausgangs-Diisocyanat von maximal 0,4 Gew.% durch Umsetzung von aromatischen Diisocyanaten mit mehrwertigen Alkoholen und anschließender Entfernung des nicht umgesetzten, überschüssigen Ausgangs-Diisocyanats, wobei die destillative Entfernung des überschüssigen Ausgangs-Diisocyanats in Gegenwart eines Isocyanatgruppen aufweisenden aliphatischen Polyisocyanats durchgeführt wird.

Gemäß der Lehre der DE 10013186 kann das destillative Entfernen der monomeren Isocyanate dadurch vermieden werden, daß in einer ersten Stufe ein Additionsprodukt aus Verbindungen mit zwei isocyanatreaktiven Gruppen mit einem Diisocyanat I umgesetzt wird, wobei entweder das Diisocyanat oder die isocyanatreaktive Verbindung reaktive Gruppen mit unterschiedlicher Reaktivität aufweist. Dabei werden die Verhältnisse von Diisocyanat und isocyanatreaktiver Verbindung equimolar eingestellt, so daß das resultierende Additionsprodukt eine mit Isocyanat reaktive Gruppe und eine freie NCO-Gruppe enthält. Ggf. soll sich eine intermolekulare Additionsreaktion dieses Reaktionsproduktes zu einem Polyadditionsprodukt anschließen, das wiederum eine isocyanatreaktive Gruppe und eine Isocyanatgruppe enthält. Daran schließt sich die Umsetzung mit einem weiteren Diisocyanat II an, das von dem vorgenannten Diisocyanat I verschieden ist.

Die EP-A-0393903 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Prepolymeren, bei dem in einem ersten Schritt monomeres Diisocyanat mit einem Polyol umgesetzt wird. Anschließend wird ein Katalysator in ausreichender Menge zugegeben, so daß ein erheblicher Teil der restlichen Isocyanat-Funktionalität in Allophanat-Funktionalität übergeführt wird. Nach Erreichen des theoretischen NCO-Gehaltes wird die Reaktion durch rasches Abkühlen und Zusatz von Salicylsäure abgestoppt.

Die WO-96/06124 beschreibt Polyurethan-Zusammensetzungen mit einem niedrigen Anteil an monomeren Diisocyanaten, die durch Umsetzung von Polyolen mit trifunktionellen Isocyanaten und ggf. Zusatz von monofunktionellen Kettenabbrechern hergestellt werden. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die

geringe Verfügbarkeit von trifunktionellen, niedermolekularen Isocyanaten, insbesondere die trifunktionellen Homologen des Diphenylmethan-diisocyanates sind kommerziell in reiner Form nicht erhältlich.

Gemäß der Lehre der WO 01/40342 können Polyurethan - Zusammensetzungen mit einem niedrigen Gehalt an monomeren Diisocyanaten in einem zweistufigen Verfahren hergestellt werden, wobei in einem ersten Schritt eine Diolkomponente mit einem Molekulargewicht kleiner 2000 mit einem monomeren Diisocyanat mit einem Molekulargewicht kleiner als 500 umgesetzt wird. Aus diesem Umsetzungsprodukt wird das nicht umgesetzte monomere Diisocyanat entfernt und in einem zweiten Schritt wird das so entstandene hochmolekulare, monomerarme Diisocyanat mit einem Polyol umgesetzt, so daß ein reaktives Prepolymer mit Isocyanat- Endgruppen entsteht. Gemäß dieser Schrift eignen sich derartige Polyurethan-Zusammensetzungen zur Verwendung als Bindemittel für reaktive Ein- oder zweikomponentige Kleb- / Dichtstoffe, die ggf. lösungsmittelhaltig sein können, weiterhin sollen sich diese Zusammensetzungen bei entsprechender Auswahl der Polyole zur Herstellung von reaktiven Schmelzklebstoffen eignen.

Die noch unveröffentlichte DE 101 32571.1 schlägt zur Herstellung von reaktiven Polyurethanen mit einem geringen Gehalt von monomeren Isocyanaten vor, mindestens ein monomeres, asymmetrisches Diisocyanat mit einem Molekulargewicht von 160 g/mol bis 500 g/mol mit mindestens einem Diol mit einem Molekulargewicht von 50 g/mol bis 2 000 g/mol umzusetzen. Durch die hohe Selektivität der Reaktion sind keine zusätzlichen Aufarbeitungs- und Reinigungsschritte zur Entfernung des überschüssigen Monomers nötig. Diese Umsetzungsprodukte können in einer zweiten Stufe direkt mit höhermolekularen Polyolen zum Endprodukt umgesetzt werden.

Obwohl die Produkte, die nach der Lehre der beiden letztgenannten Schriften herstellbar sind, sehr gute Verarbeitungseigenschaften und einen niedrigen Gehalt an monomeren Diisocyanaten aufweisen, ist es wünschenswert, die Herstellverfahren für monomerarmen reaktive Polyurethanzusammensetzungen weiter

zu vereinfachen. Hierzu gehören einfache Reaktionsführung, möglichst niedrige Viskosität des Reaktionsproduktes sowie gute Schmelzstabilität der reaktiven Polyurethan - Zusammensetzung.

Die EP 693511 A1 beschreibt Isocyanatgruppen enthaltende reaktive Hotmelt Systeme. Diese Zusammensetzungen sind Reaktionsprodukte von Hydroxypolyolen mit Ester- und / oder Ethergruppierungen der Hydroxylzahl von 15 bis 150 mit einer mittleren Funktionalität von 1,95 bis 2,2 mit Diphenylmethandiisocyanaten in einem Verhältnis von Isocyanatgruppen in den Diphenylmethandiisocyanaten zu Hydroxylgruppen in den Polyolen von 1,4:1 bis 2,5:1, wobei das Diphenylmethandiisocyanat (MDI) einen Gehalt von mindestens 70 Gew. % an 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat aufweist. Gemäß der Lehre dieser Schrift weisen diese Umsetzungsprodukte eine niedrige Anfangsviskosität und eine erhöhte Temperaturstabilität (Schmelzstabilität) auf, so daß sie sich als Fest-Klebstoffe für die verschiedensten Einsatzgebiete eignen sollen. Angaben über den Rest-Gehalt an monomeren Diisocyanaten dieser Produkte werden in der Schrift nicht gemacht.

Trotz des vorgenannten Standes der Technik besteht also weiterhin Bedarf an verbesserten Polyurethan-Zusammensetzungen mit einem niedrigen Anteil an monomeren Diisocyanaten, die sich für den Einsatz als Kleb-/Dichtstoffe, insbesondere für reaktive Schmelzklebstoffe eignen. Dabei sollen insbesondere die eingesetzten Rohstoffe leicht und kostengünstig zugänglich sein und sich leicht umsetzen lassen und das Haftverhalten dem der konventionellen Schmelzklebstoffe zumindest ebenbürtig sein. Die Erfinder haben sich daher die Aufgabe gestellt, Polyurethan-Zusammensetzungen bereitzustellen, die die letztgenannten Probleme lösen können.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im Wesentlichen in der Bereitstellung von bei Raumtemperatur festen reaktiven Polyurethan - Klebstoffzusammensetzungen, die mindestens ein Umsetzungsprodukt mit freien Isocyanatgruppen aus 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und mindestens einem Polyetherpolyol und/oder Polyalkylendiol mit einem Molekulargewicht unter 1 000 g/mol und/oder einem

kristallinen, teilkristallinen oder glasartig amorphen Polyesterpolyol enthalten, wobei der Anteil an 2,4'-Isomeren im MDI mindestens 95 Gew. %, vorzugsweise mindestens 97,5 Gew. % beträgt.

"Bei Raumtemperatur fest" im Sinne dieser Erfindung bedeutet dabei, daß die Zusammensetzung kristallin, teilkristallin und/oder glasartig amorph ist und einen Erweichungspunkt oberhalb von 23° C (nach der Ring and Ball Methode) aufweist.

In den bevorzugten Ausführungsformen beträgt dabei der Anteil an 2,2'-Isomeren des eingesetzten MDI weniger als 0,3 Gew. % des eingesetzten Diisocyanates, besonders bevorzugt enthält die Diisocyanat - Zusammensetzung weniger als 0,1 Gew. % und besonders bevorzugt weniger als 0,06 Gew. % des 2,2'-Isomeren des MDI.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Klebstoff - Zusammensetzungen, die außer den vorgenannten Polyurethan - Prepolymeren noch migrationsfähige, haftungsverstärkende Zusätze enthalten.

Als Polyole kommen dabei Polyetherpolyole, Polyalkylendiole und / oder kristalline, teilkristalline oder glasartig amorphe Polyesterpolyole sowie ggf. flüssige Polyesterpolyole zum Einsatz. Damit bei Raumtemperatur feste Zusammensetzungen entstehen, sollte die Polyolkomponente mindestens ein Polyetherpolyol oder ein Polyalkylendiol mit einem Molekulargewicht unter 1 000 oder ein kristallines, teilkristallines oder glasartig amorphes Polyesterpolyol oder eine Mischung dieser drei Polyoltypen enthalten. Weiterhin kann die Zusammensetzung ein Reaktionsprodukt aus 2,4'-MDI und bei Raumtemperatur flüssigen Polyesterpolyolen oder Polyetherpolyolen enthalten, die ein Molekulargewicht über 1000 aufweisen.

Als Polyetherpolyole finden dabei die an sich bekannte Polypropylenglycole oder Polybutylenglycole Verwendung. Beispiele sind di- und/oder trifunktionelle Polypropylenglycole mit zwei bzw. drei Hydroxylgruppen pro Molekül im Molekulargewichts-Bereich von 400 bis 20000, vorzugsweise im Bereich von 1000 bis 6000. Es können auch statistische und/oder Blockcopolymere des

Ethylenoxids und Propylenoxids eingesetzt werden. Eine weitere Gruppe von vorzugsweise einzusetzenden Polyethern sind die Polytetramethylenglykole (Polybutylenglycole, Poly(oxytetramethylen)glycol, Poly-THF), die z.B. durch die saure Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden, dabei liegt der Molekulargewichts-Bereich der Polytetramethylenglykole zwischen 600 und 6000, vorzugsweise im Bereich von 800 bis 5000.

Es können z.B. zwei Polyetherpolyole verwendet werden, wobei ein Polyetherpolyol ein mittleres Molekulargewicht oberhalb von 1000 aufweist und ein Polyetherpolyol ein mittleres Molekulargewicht unter 1000 aufweist, der Vorzugsbereich des Molekulargewichtes für das letztere ist 400 bis 800. Anstelle der Polyetherpolyole, insbesondere der niedermolekularen Polyole, können auch Alkylendiole wie z.B. Butandiol, Hexandiol, Octandiol, Decandiol oder Dodecandiol verwendet werden.

Als Polyesterpolyole sind die kristallinen oder teilkristallinen Polyester geeignet, die durch Kondensation von Di- bzw. Tricarbonsäuren, wie z.B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Korksäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, 3,3-Dimethylglutarsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Dimerfettsäure oder deren Mischungen mit niedermolekularen Diolen bzw. Triolen wie z.B. Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dipropylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, Dimerfettalkohol, Glycerin, Trimethylolpropan oder deren Mischungen hergestellt werden können.

Eine weitere Gruppe der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyole sind die Polyester auf der Basis von ϵ -Caprolacton, auch "Polycaprolactone" genannt.

Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft mitverwendet werden. Derartige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyceriden eines wenigstens teilweise olefinisch ungesättigte Fettsäure-enthaltenden Fettgemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglycerid-Derivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest

hergestellt werden. Weitere geeignete Polyole sind Polycarbonat-Polyole und Dimerdiole (Fa. Henkel) sowie Rizinusöl und dessen Derivate.

Die Molekulargewichtsangaben der vorgenannten Polyetherpolyole bzw. Polyesterpolyole sind zahlenmittlere Molekulargewichte, die in der Regel durch Berechnung aus der Hydroxylzahl ermittelt werden.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen niedermolekulare Polymere aus olefinisch ungesättigten Monomeren enthalten.

"Niedermolekulare Polymere aus olefinisch ungesättigten Monomeren" im Sinne dieser Erfindung sind Polymere hergestellt aus einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus Acrylsäure, Methacrylsäure, C₁- bis C₁₀- Alkylestern der Acrylsäure, der Methacrylsäure, Ester der (Meth)acrylsäure von Glycolethern wie Methoxyethanol, Ethoxyethanol, Propoxyethanol und/oder Butoxyethanol, Vinylester, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylester von hochverzweigten Monocarbonsäuren wie z.B. der Versätsäure (Produkt der Shell Chemie), Vinylether, Fumarsäureester, Maleinsäureester, Styrol, Alkylstyrole, Butadien oder Acrylnitril sowie deren Mischungen.

In einer bevorzugten Ausführungsform haben diese niedermolekularen Polymeren aktive Wasserstoffgruppen in Form von Hydroxylgruppen, primären oder sekundären Aminogruppen, so daß diese niedermolekularen Polymeren in die Polymermatrix des Schmelzklebstoffes chemisch mit eingebunden werden können. Üblicherweise werden die niedermolekularen Polymere durch radikalische Polymerisation bzw. Copolymerisation der vorgenannten Monomeren hergestellt. Zum Einbau der aktiven Wasserstoffgruppen können Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat oder Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Glycololigomeren oder Polymeren wie z.B. Di-, Tri-, Tetra- und/oder Polyethylenglycol mit den oben genannten Monomeren copolymerisiert werden. Außerdem lassen sich die funktionellen Gruppen durch Verwendung von OH- oder aminofunktionellen Initiatoren und Reglern (Kettenüberträgern) erzeugen. Anstelle der vorgenannten hydroxyfunktionellen (Meth)acrylate können auch die korrespondierenden aminofunktionellen

Comonomeren mitverwendet werden. Der Molekulargewichtsbereich der niedermolekularen Polymeren aus olefinisch ungesättigten Monomeren liegt zwischen 10 000 und 150 000 Dalton, vorzugsweise 20 000 und 80 000 Dalton. Dabei wird das mittlere Molekulargewicht, wie bei radikalischen Copolymerisaten üblich, durch eine Standard - Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt, letztere wird gelegentlich auch "Size Exclusion Chromatography" (SEC) genannt. Hierzu wird das mittlere Molekulargewicht gegen einen externen Polystyrolstandard mit zertifiziertem Molekulargewicht kalibriert.

Bei Verwendung der OH-funktionellen Polymeren sollen diese eine OH-Zahl (DIN 53783) von 0,5 bis 20, vorzugsweise zwischen 1 und 15 aufweisen. Besonders geeignete niedermolekulare Polymere mit aktiven Wasserstoffgruppen werden in der WO 99/28363 auf Seite 13 bis 14 offenbart. Die Lehre dieser Offenbarung ist ausdrücklich Bestandteil dieser Anmeldung.

Eine bevorzugte Anwendung für die erfindungsgemäßen bei Raumtemperatur festen Polyurethan - Zusammensetzungen sind die reaktiven, einkomponentig feuchtigkeitshärtenden Schmelzklebstoffe. Diese Schmelzklebstoff-Zusammensetzungen können zusätzlich klebrigmachende Harze, haftvermittelnde Zusätze, Füllstoffe, Pigmente, Weichmacher, Stabilisatoren und / oder Katalysatoren oder deren Mischungen sowie weitere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.

Als klebrigmachende Harze können z.B. Abietinsäure, Abietinsäureester, Terpenharze, Terpenphenolharze, phenolmodifizierte Styrolpolymere, phenolmodifizierte α -Methylstyrolpolymere oder Kohlenwasserstoffharze Verwendung finden. In bevorzugter Ausführungsform können diese klebrigmachenden Harze aktive Wasserstoffatome enthalten, so daß diese bei der Umsetzung mit den Di- oder Polyisocyanaten mit in die Bindemittelmatrix des Schmelzklebstoffes eingebaut werden. Konkrete Beispiele hierfür sind hydroxyfunktionelle Ester der Abietinsäure oder auch hydroxylierte Terpenphenolharze.

Als haftvermittelnde oder haftungsverstärkende Zusätze können dabei Polyisocyanate mit einem Dampfdruck keiner als 10^{-6} hPa bei 20° C oder organofunktionelle Alkoxysilane eingesetzt werden.

Migrationsfähige, haftungsverstärkende Polyisocyanate gemäß dieser Erfindung können dabei ausgewählt werden aus Thiophosphor-säure-tris-(p-Isocyanato-Phenylester), Triphenylmethan-4,4',4''-Triisocyanat, isomere trifunktionelle Homologen des Diphenylmethandiisocyanats (MDI) insbesondere Isocyanato-bis-((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, 2-Isocyanato-4-((3-Isocyanatophenyl)methyl)-1-((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, 4-Isocyanato-1,2-bis((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, 1-Isocyanato-4-((2-Isocyanatophenyl)methyl)-2-((3-Isocyanatophenyl)methyl)benzol, 4-Isocyanato- α -1-(o-Isocyanatophenyl)- α -3(p-Isocyanatophenyl)-m-Xylol, 2-Isocyanato(o-Isocyanatophenyl)- α' (p-Isocyanatophenyl)m-Xylol, 2-Isocyanato-1,3-bis((2-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, 2-Isocyanato-1,4-bis((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, Isocyanato-bis((Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, 1-Isocyanato-2,4-bis((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, das Biuretisierungsprodukt des Hexamethylendiisocyanates (HDI), das Isocyanuratisierungsprodukt des HDI, die Trimerisierungsprodukte des Isophorondiisocyanats (IPDI), sowie Addukte aus Diisocyanaten und niedermolekularen Diolen und/oder Triolen, insbesondere die Addukte aus aromatischen Diisocyanaten und Triolen, besonders eignen sich z.B. Addukte des 2,4'-Diphenylmethandiisocyanates an ein Diol mit einem Molekulargewicht kleiner als 2000 oder an Polyole mit einer Funktionalität kleiner als 3,3 wie z.B. Trimethylolpropan oder Glycerin. Dabei soll der Gehalt des Adduktes an monomerem Diisocyanat kleiner als 2 Gew.%, vorzugsweise kleiner als 1 Gew.% sein. Es können auch Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate und/oder Addukte als migrationsfähige, haftungsverstärkende oder haftvermittelnde Zusätze verwendet werden.

Beispiele für migrationsfähige, haftvermittelnde bzw. haftungsverstärkende organofunktionelle Silane sind das 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan, das 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan, 3-(2,3-epoxypropoxy)propyltrimethoxysilan, 3-(2,3-epoxypropoxy)propyltriethoxysilan, 3-(2,3-epoxypropoxy)propyldiethoxy-

methyilsilan, 3-(2,3-epoxypropoxy)propylethoxydimethyilsilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyldiethoxymethyilsilan, 3-Mercaptopropylethoxydimethyilsilan sowie Mischungen der vorgenannten Silane. Die Menge der haftungsvermittelnden oder haftungsverstärkenden Zusätze richtet sich dabei nach den zu verklebenden Substraten sowie nach der Migrationsfähigkeit und Reaktionsfähigkeit des Zusatzes. Die migrationsfähigen haftungsverstärkenden Polyisocyanate werden üblicherweise in Mengen von weniger als 30 Gew. %, vorzugsweise weniger als 10 Gew. % der Gesamtzusammensetzung eingesetzt, die haftungsvermittelnden organofunktionellen Silane werden vorzugsweise in Mengen kleiner als 5, besonders bevorzugt kleiner als 2 Gew. % eingesetzt.

Als "Stabilisatoren" im Sinne dieser Erfindung sind einerseits Stabilisatoren zu verstehen, die eine Viskositätsstabilität des Polyurethanprepolymeren während der Herstellung, Lagerung bzw. Applikation bewirken. Hierfür sind z.B. monofunktionelle Carbonsäurechloride, monofunktionelle hochreaktive Isocyanate, aber auch nicht-korrosive anorganische Säuren geeignet, beispielhaft seien genannt Benzoylchlorid, Toluolsulfonylisocyanat, Phosphorsäure oder phosphorige Säure. Des weiteren sind als Stabilisatoren im Sinne dieser Erfindung Antioxidantien, UV-Stabilisatoren oder Hydrolyse-Stabilisatoren zu verstehen. Die Auswahl dieser Stabilisatoren richtet sich zum einen nach den Hauptkomponenten der Zusammensetzung und zum anderen nach den Applikationsbedingungen sowie den zu erwartenden Belastungen des ausgehärteten Produktes. Wenn das Polyurethanprepolymer überwiegend aus Polyetherbausteinen aufgebaut ist, sind hauptsächlich Antioxidantien, ggf. in Kombination mit UV-Schutzmitteln, notwendig. Beispiele hierfür sind die handelsüblichen sterisch gehinderten Phenole und/oder Thioether und/oder substituierten Benzotriazole oder die sterisch gehinderten Amine vom Typ des HALS ("Hindered Amine Light Stabilizer").

Bestehen wesentliche Bestandteile des Polyurethanprepolymers aus Polyesterbausteinen, können Hydrolyse-Stabilisatoren, z.B. vom Carbodiimid-Typ, eingesetzt werden.

Ggf. enthaltende Katalysatoren können in an sich bekannter Weise die Bildung des Polyurethan - Prepolymeren bei seiner Herstellung und / oder die Feuchtigkeitsvernetzung nach der Applikation des Klebstoffes beschleunigen. Als erfindungsgemäß einsetzbare Katalysatoren eignen sich dabei insbesondere die in der vorgenannten WO01/40342 auf Seite 11 bis 13 genannten zinnorganischen und / oder aminischen Katalysatoren in den dort angegebenen Mengen.

Vorzugsweise beträgt bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen das NCO- zu OH-Verhältnis des eingesetzten 2,4'-Diphenylmethandiisocyanates zur Summe der Polyole 1,1 bis 1,9, besonders bevorzugt 1,2 bis 1,75, wobei die Reaktionstemperatur 160° C, vorzugsweise 130° C, besonders bevorzugt 110° C nicht übersteigt. Durch eine derartige Herstellungsweise wird gewährleistet, daß die Selektivität der Isocyanatgruppen voll ausgeschöpft wird, so daß Zusammensetzungen entstehen, die einen max. Gehalt an monomerem Diisocyanat von weniger als 0,5 Gew. %, vorzugsweise weniger als 0,25 Gew. % aufweisen.

In der Regel werden die haftungsvermittelnden oder haftungsverstärkenden Zusätze und die weiteren Hilfs- und Zusatzstoffe nach der Umsetzung der Polyole mit dem 2,4'-MDI der Prepolymer-Mischung zugesetzt.

Die erfindungsgemäßen Polyurethan - Zusammensetzungen eignen sich insbesondere zur Verwendung als Schmelzklebstoff, sie können jedoch prinzipiell auch als Reaktivkomponente für zweikomponentige oder lösungsmittelhaltige Klebstoffe verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Polyurethanschmelzklebstoffe können Umsetzungsprodukte aus

- 5 bis 15 Gew. %, vorzugsweise 8 bis 12 Gew. % 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit,
- 20 bis 40 Gew. %, vorzugsweise 25 bis 40 Gew. % eines difunktionellen Polypropylenglycols mit einem Molekulargewicht zwischen 2000 und 6000, und/oder

- 2 bis 8 Gew. % eines Polypropylenglycols oder Alkylendiols mit einem Molekulargewicht zwischen 200 und 600 und/oder
- 15 bis 30 Gew. %, vorzugsweise 20 bis 25 Gew. % eines kristallinen, teilkristallinen oder glasartig amorphen Polyesterpolyols und/oder
- 0 bis 35 Gew. %, vorzugsweise 15 bis 30 Gew. % eines niedermolekularen Polymeren aus olefinisch ungesättigten Monomeren, vorzugsweise mit Hydroxylgruppen und/oder
- 0 bis 8 Gew. % eines vorzugsweise hydroxylierten klebrigmachenden Harzes sowie Zusätze von
- weniger als 30 Gew.%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.% eines migrationsfähigen, haftungsverstärkenden Polyisocyanates und/oder 0 bis 5 Gew.% eines organofunktionellen Silans,
- 0,01 bis 0,1 Gew. % eines sauren Stabilisators der vorgenannten Art
- sowie ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.

Dabei beträgt die Summe der vorgenannten Bestandteile 100 Gew. %.

Prinzipiell können die vorgenannten reaktiven Produkte separat durch Umsetzung mit dem Diisocyanat hergestellt werden, anschließend können die so hergestellten separat isocyanatfunktionellen Reaktanden in der gewünschten Menge abgemischt werden. Vorzugsweise werden die Polyole jedoch in einer "Eintopf-Reaktion" mit dem 2,4'-MDI umgesetzt. Weitere Möglichkeiten der Herstellung sind in der WO 99/28363 auf Seite 16 und Seite 17 offenbart, die ausdrücklich Bestandteil des Offenbarungsgehaltes dieser Anmeldung sind.

Nachfolgend soll die Erfindung an Hand einiger Prinzipversuche dargestellt werden, wobei die Auswahl der Beispiele keine Beschränkung des Umfangs des Erfindungsgegenstandes darstellen soll. Sie zeigen nur modellhaft die Wirkungsweise der erfindungsgemäß herzustellenden Schmelzklebstoffe und ihre Vorteile in Bezug auf niedrigen Restmonomergehalt, Haftungsverhalten sowie niedrige Viskosität und Schmelzstabilität. Derartige Schmelzklebstoffe können für eine Vielzahl von Verklebungs- Anwendungen eingesetzt werden. Ihr Auftrag erfolgt in

konventioneller Weise im Sprühauftrag, mit Hilfe von Auftragswalzen, Rakeln und dergleichen.

In den nachfolgenden Beispielen sind alle Mengenangaben, Gewichtsprozentage bzw. Gewichtsteile, wenn nicht angegeben.

Beispiele

In den nachfolgenden Vergleichsbeispielen wurde handelsübliches reines 4,4'-MDI zum einen mit normalen Isocyanatkennzahlen (NCO/OH-Verhältnissen) zu einem Schmelzklebstoff umgesetzt, wie er handelsüblich ist und dem Stand der Technik entspricht.

Im Vergleichsbeispiel 2 wurde zur Erzielung eines niedrigeren Restmonomergehaltes die Isocyanatkennzahl herabgesetzt.

Im erfindungsgemäßen Beispiel wurde an Stelle des 4,4'-MDI ein reines 2,4'-MDI mit einer Reinheit von 97,5 % an 2,4'-Isomeren eingesetzt.

Vergleichsbeispiel 1

100 Teile eines Gemisches aus kristallinen, amorphen und flüssigen Polyesterdiolen mit einer mittleren OHZ von 38,4 wurden bei 100°C mit 17,1 Teilen 4,4'-MDI umgesetzt, dies entspricht einem NCO/OH-Verhältnis von 2,0 : 1.

Vergleichsbeispiel 2

100 Teile eines Gemisches aus kristallinen, amorphen und flüssigen Polyesterdiolen mit einer mittleren OHZ von 38,4 wurden bei 100°C mit 13,7 Teilen 4,4'-MDI umgesetzt, dies entspricht einem NCO/OH-Verhältnis von 1,60 : 1.

Erfindungsgemäßes Beispiel

100 Teile der in Vergleichsbeispiel 1 beschriebenen Polyestermischung wurden bei 100°C mit 13,7 Teilen 2,4'-MDI umgesetzt, dies entspricht einem NCO/OH-Verhältnis von 1,60 : 1

	Vergleich 2	Vergleich 1	Erfindungsgemäß
Viskosität bei 130°C	18200 mPas	7000 mPas	6800 mPas
Schmelzstabilität 16h/130°C im offenen Brookfield Viskosimeter	Messung nach Anstieg um 500% nach 7h abgebrochen	Viskositätsanstieg um 345%.	Viskositätsanstieg um 113%
Monomergehalt	1,2% MDI	2,3% MDI	0,2% MDI
Freisetzung von MDI während der Ver- arbeitung nach DBA-Methode	nicht bestimmt	25 µg/m³	1,8 µg/m³
Haftung	ausgezeichnet auf vielen Unter- gründen wie Holz, HPL, CPL, PVC, ABS, PC, PMMA	ausgezeichnet auf vielen Unter- gründen wie Holz, HPL, CPL, PVC, ABS, PC, PMMA	ausgezeichnet auf vielen Unter- gründen wie Holz, HPL, CPL, PVC, ABS, PC, PMMA

Wie aus den vorstehenden Daten hervorgeht, wird bei einer Absenkung der Isocyanat - Kennzahl bei Verwendung von 4,4'-MDI zwar der Monomergehalt um etwa die Hälfte gesenkt, erkaufte wird dies jedoch mit einem mehr als verdoppelten Anstieg der Schmelzviskosität bei 130 °C und einer stark eingeschränkten Schmelzstabilität.

Bei erfindungsgemäßen Verwendung eines hochreinen 2,4'-MDI wird selbst bei niedriger Isocyanatkennzahl eine Schmelzviskosität erzielt, wie sie dem Stand der Technik entspricht, der Viskositätsanstieg des erfindungsgemäßen Produktes ist deutlich geringer als bei den handelsüblichen Schmelzklebstoffen des Standes der Technik, d.h. diese erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen eine sehr

hohe Schmelzstabilität auf, was für die Verarbeitung auf Maschinen sehr wichtig ist. Gleichzeitig wird der Monomergehalt an nicht umgesetzten Monomeren MDI gegenüber dem Stand der Technik auf ein Zehntel reduziert.

Nachfolgend werden die für die Ermittlung der Freisetzung des MDI notwendigen Verarbeitungsparameter sowie die Probennahme und Analyse des Monomergehaltes in der Verarbeitungsumgebung ausführlicher beschrieben. Hierin bedeutet DBA - Methode die analytische Ermittlung des Isocyanatgehaltes nach der Dibutylamin-Methode.

Verarbeitung

In einem Raum von 75 m³ wurden auf einem Tisch von 115 cm Höhe verschiedene Objekte mit dem angelieferten Schmelzklebstoff auf eine Keramikfliese geklebt. Der Raum wurde während der Verarbeitungs-Simulation weder technisch noch durch Fenster oder Türen belüftet.

Auf jede Keramikfliese wurden jeweils zwei Objekte aus Holz und zwei aus PVC geklebt. Insgesamt wurden 20 Fliesen beklebt, so dass insgesamt 80 Verklebungen vorgenommen wurden. Hierfür wurden 200 g des Schmelzklebstoffs verbraucht.

Während dieser Zeit wurden 31 cm über dem Klebepunkt Luftprobenahmen durchgeführt, jedoch nur während des Klebens, nicht während der Umrüstzeiten. Dadurch ergab sich eine tatsächliche Probennahmedauer von 18 bis 19 Minuten.

Probenahme, Desorption, Analyse

Die Probenahmen erfolgten als stationäre Messungen, bei denen 1,5 bzw. 1 Liter Luft pro Minute parallel durch Waschflaschen, die mit einer Dibutylaminlösung befüllt waren (DBA-Methode), jeweils mit nachgeschaltetem Glasfaserfilter, gesogen wurden.

Vor jeder neuen Messreihe wurde der Raum intensiv gelüftet.

Patentansprüche

1. Bei Raumtemperatur feste, reaktive Klebstoffzusammensetzung enthaltend mindestens ein Umsetzungsprodukt mit freien Isocyanatgruppen aus
 - 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einem Anteil an 2,4'-Isomeren von mindestens 95 Gew.%, vorzugsweise mindestens 97,5 Gew.%
 - und
 - mindestens einem Polyetherpolyol und/oder Polyalkylendiol mit einem Molekulargewicht unter 1000 und/oder einem kristallinen, teilkristallinen oder glasartig amorphen Polyesterpolyol.
2. Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Umsetzungsprodukte aus 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und bei Raumtemperatur flüssigen Polyesterpolyolen und/oder Polyetherpolyolen mit einem Molekulargewicht über 1000 enthält.
3. Reaktive Schmelzklebstoffzusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2 gekennzeichnet durch einen maximalen Gehalt an monomerem Diisocyanat von weniger als 0,5, vorzugsweise weniger als 0,25 Gew.%.
4. Klebstoffzusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen Gehalt an migrationsfähigen, haftungsverstärkenden Polyisocyanaten mit einem Dampfdruck kleiner als 10^{-6} hPa bei 20°C.
5. Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an migrationsfähigen, haftungsverstärkenden Polyisocyanaten kleiner als 30 Gew.%, vorzugsweise kleiner als 10 Gew.% ist.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die migrationsfähigen, haftungsverstärkenden Polyisocyanate ausgewählt werden aus Thiophosphor-säure-tris-(p-Isocyanato-Phenylester), Triphenylmethan-

4,4',4''-Triisocyanat, isomere trifunktionelle Homologen des Diphenylmethandiisocyanats (MDI) insbesondere Isocyanato-bis-((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, 2-Isocyanato-4-((3-Isocyanatophenyl)methyl)-1-((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, 4-Isocyanato-1,2-bis((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, 1-Isocyanato-4-((2-Isocyanatophenyl)methyl)-2-((3-Isocyanatophenyl)methyl)benzol, 4-Isocyanato- α -1-(o-Isocyanatophenyl)- α -3(p-Isocyanatophenyl)-m-Xylol, 2-Isocyanato-(o-Isocyanatophenyl)- α' -(p-Isocyanatophenyl)m-Xylol, 2-Isocyanato-1,3-bis((2-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, 2-Isocyanato-1,4-bis((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, Isocyanato-bis((Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, 1-Isocyanato-2,4-bis((bis(4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, sowie Addukte aus Diisocyanaten und niedermolekularen Triolen, insbesondere die Addukte aus aromatischen Diisocyanaten und Triolen wie zum Beispiel Trimethylolpropan oder Glycerin, das Biuretisierungsprodukt des Hexamethyldiisocyanates (HDI), das Isocyanuratisierungsprodukt des HDI, die Trimerisierungsprodukte des Isophorondiisocyanats (IPDI) oder Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate.

7. Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 4 oder 5 dadurch gekennzeichnet, daß das migrationsfähige, haftungsverstärkende Polyisocyanat ein Addukt des 2,4'-Diphenylmethandiisocyanates an ein Diol mit einem Molekulargewicht kleiner als 2000 oder an Polyole mit einer Funktionalität kleiner als 3,3 wie z.B. Trimethylolpropan oder Glycerin ist, wobei der Gehalt des Adduktes an monomerem Diisocyanat kleiner als 2 Gew.%, vorzugsweise kleiner als 1 Gew.% ist.
8. Reaktive Schmelzklebstoffzusammensetzungen nach Anspruch 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß organofunktionelle Alkoxysilane als migrationsfähige, haftungsverstärkende Zusätze verwendet werden.
9. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß das NCO- zu OH-Verhältnis des eingesetzten 2,4'-Diphenylmethandiisocyanates zur Summe der Polyole 1,1 bis 1,9,

20

vorzugsweise 1,2 bis 1,75 beträgt, wobei die Reaktionstemperatur 160° C, vorzugsweise 130° C, besonders bevorzugt 110° C nicht übersteigt.

10. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach Anspruch 4 bis 8 dadurch gekennzeichnet, daß

- (a) in einem ersten Schritt das Bindemittel nach einem Verfahren gemäß Anspruch 8 hergestellt wird und
- (b) anschließend das migrationsfähige, haftungsverstärkende Polyisocyanat oder Alkoxysilan zugemischt wird und
- (c) ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe zugemischt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/11044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/10 C08G18/76 C09J175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 448 825 A (BAYER) 2 October 1991 (1991-10-02) page 2, line 52 -page 3, line 41 ---	1
A	WO 93 09158 A (BAYER) 13 May 1993 (1993-05-13) page 5, line 16 -page 6, line 35; claims 1,4; examples ---	1
A	EP 0 693 511 A (BAYER) 24 January 1996 (1996-01-24) cited in the application page 2, line 37 -page 4, line 5; claims 1,4; examples --- -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 January 2003

Date of mailing of the international search report

05/02/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/11044

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 211 235 A (BASF) 25 February 1987 (1987-02-25) column 3, line 14 -column 4, line 27; claim 1</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/11044

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 448825	A	02-10-1991	DE 4009311 A1	26-09-1991
			DE 4016717 A1	28-11-1991
			CA 2038087 A1	24-09-1991
			EP 0448825 A2	02-10-1991
			JP 4222888 A	12-08-1992
			US 5407517 A	18-04-1995
WO 9309158	A	13-05-1993	DE 4136490 A1	13-05-1993
			WO 9309158 A1	13-05-1993
EP 693511	A	24-01-1996	DE 4426130 A1	25-01-1996
			CA 2154243 A1	23-01-1996
			EP 0693511 A1	24-01-1996
			JP 8060129 A	05-03-1996
EP 211235	A	25-02-1987	DE 3524333 A1	08-01-1987
			DK 322886 A	09-01-1987
			EP 0211235 A1	25-02-1987
			FI 862884 A	09-01-1987
			US 4731410 A	15-03-1988

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/11044

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/10 C08G18/76 C09J175/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 448 825 A (BAYER) 2. Oktober 1991 (1991-10-02) Seite 2, Zeile 52 -Seite 3, Zeile 41 ----	1
A	WO 93 09158 A (BAYER) 13. Mai 1993 (1993-05-13) Seite 5, Zeile 16 -Seite 6, Zeile 35; Ansprüche 1,4; Beispiele ----	1
A	EP 0 693 511 A (BAYER) 24. Januar 1996 (1996-01-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 37 -Seite 4, Zeile 5; Ansprüche 1,4; Beispiele ----- -/--	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Januar 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/02/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen
PCT/EP 02/11044

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 211 235 A (BASF)</p> <p>25. Februar 1987 (1987-02-25)</p> <p>Spalte 3, Zeile 14 -Spalte 4, Zeile 27;</p> <p>Anspruch 1</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 02/11044

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 448825	A	02-10-1991	DE 4009311 A1	26-09-1991
			DE 4016717 A1	28-11-1991
			CA 2038087 A1	24-09-1991
			EP 0448825 A2	02-10-1991
			JP 4222888 A	12-08-1992
			US 5407517 A	18-04-1995
WO 9309158	A	13-05-1993	DE 4136490 A1	13-05-1993
			WO 9309158 A1	13-05-1993
EP 693511	A	24-01-1996	DE 4426130 A1	25-01-1996
			CA 2154243 A1	23-01-1996
			EP 0693511 A1	24-01-1996
			JP 8060129 A	05-03-1996
EP 211235	A	25-02-1987	DE 3524333 A1	08-01-1987
			DK 322886 A	09-01-1987
			EP 0211235 A1	25-02-1987
			FI 862884 A	09-01-1987
			US 4731410 A	15-03-1988

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (Juli 1992)

BEST AVAILABLE COPY